



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	MAIL STOP ISSUE FEE
Karl BOUTELET et al.)	
Application No.: 10/616,947)	Group Art Unit: 1616
Filed: July 11, 2003)	Examiner: SHELLEY A DODSON
For: PHOTOPROTECTIVE COMPOSITIONS)	Confirmation No.: 2176
COMPRISING)	
SULFONIC/HYDROPHOBIC)	
AMPHIPHILIC POLYMERS)	

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country:	France
Patent Application No.:	01/00334
Filed:	January 11, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration and/or the Application Data Sheet. Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BUCHANAN INGERSOLL PC

Date: September 1, 2005

By: Mary Katherine Baumeister
Mary Katherine Baumeister
Registration No. 26,254

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JAN. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 11 JAN 2007 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0100334 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 11 JAN 2007		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL - DPI Françoise BOURDEAU 6 rue Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA01019/LM			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION Compositions photoprotectrices à base de polymères amphiphiles			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 17 JAN 2007 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0100334 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA01019/LM	
6 MANDATAIRE		BOURDEAU	
Nom		Françoise	
Prénom			
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.10	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) BOURDEAU Françoise 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITIONS PHOTOPROTECTRICES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES

5

L'invention concerne des compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable (a) au moins un filtre UV organique et (b) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à
10 insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe. L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

15

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le bruissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il
20 existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

25

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le bruissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération
de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de
la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains
sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi,
30 pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques liposolubles et/ou des filtres organiques classiques hydrosolubles capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV. Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras ; cependant, elles perdent également plus facilement leur efficacité en protection UV dès lors qu'elles viennent en contact avec l'eau ; en effet, les filtres hydrosolubles, ont tendance à disparaître à l'eau, par baignade en mer ou en piscine, sous la douche ou lors de la pratique de sports nautiques ; ainsi, les compositions solaires qui les contiennent, seuls ou associés aux filtres lipophiles, n'apportent plus la protection initiale recherchée dès lors que le substrat (peau ou cheveu) sur lequel elles ont été appliquées vient en contact avec l'eau.

On peut disposer de compositions antisolaires présentant une résistance à l'eau améliorée en mettant en oeuvre des émulsions eau-dans-huile. En effet, un filtre hydrophile est plus rémanent à l'eau au sein d'une émulsion eau-dans-huile qu'au sein d'une émulsion huile-dans-eau. Cependant, comme il a été indiqué plus haut, de telles compositions ne donnent pas encore entièrement satisfaction dans la mesure où elles laissent après application une impression de gras particulièrement désagréable pour l'utilisateur.

Ainsi, le besoin subsiste toujours quant à pouvoir disposer de compositions antisolaires apportant à la peau et/ou aux cheveux une protection solaire efficace, stable dans le temps et résistante à l'eau (rémanence à l'eau) et dont les performances cosmétiques seraient comparables à celles obtenues avec les émulsions huile/eau classiques.

5

La Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que des compositions particulières contenant au moins un filtre UV organique et au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et
10 comprenant au moins une partie hydrophobe permettaient non seulement d'obtenir des compositions antisolaires dont les performances cosmétiques étaient comparables à celles obtenues généralement avec une composition solaire classique sous forme d'émulsion huile/eau mais aussi présentaient un facteur de protection solaire (FPS) amélioré ainsi qu'une bonne rémanence à l'eau.

15

Ces découvertes sont à l'origine de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétique, en particulier pour la photoprotection de la
20 peau et/ou des cheveux comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable : (a) au moins un filtre UV organique et (b) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

25

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

30

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe dans une d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins un filtre UV organique, dans le but d'augmenter son facteur de protection solaire (FPS) et/ou sa résistance à l'eau. L'invention concerne aussi l'utilisation de

cette composition pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

5 D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Les polymères conformes à l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou
10 partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe et notamment une chaîne grasse.

15 La partie hydrophobe présente dans les polymères de l'invention comporte de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 6 à 18 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

20 De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniaque) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

25 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

30 Les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés. De préférence, on choisit des polymères amphiphiles réticulés.

Lorsqu'ils sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléter, l'hydroquinone-diallyl-éter, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétraallyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1 - C_{22})alkyl(méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22}) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-

monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Les polymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.

Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

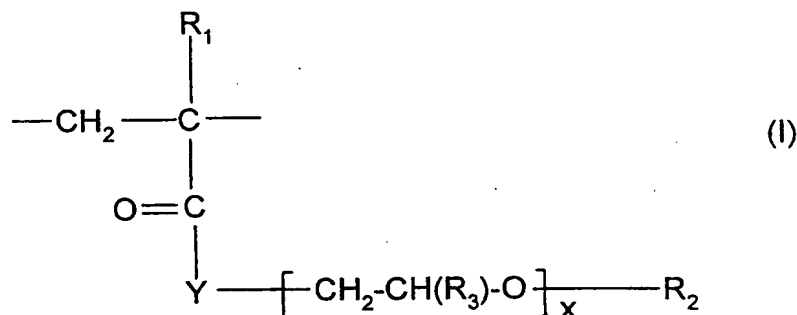
- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »

- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;

- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;

- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical R_2 est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en C_6 - C_{18} linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C_{12}) ou adamantane (C_{10})) ; les radicaux alkylperfluorés en C_6 - C_{18} (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$) ; le radical cholestéryle (C_{27}) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

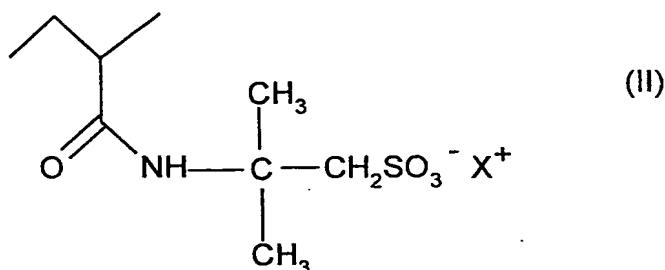
Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆-C₁₈)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

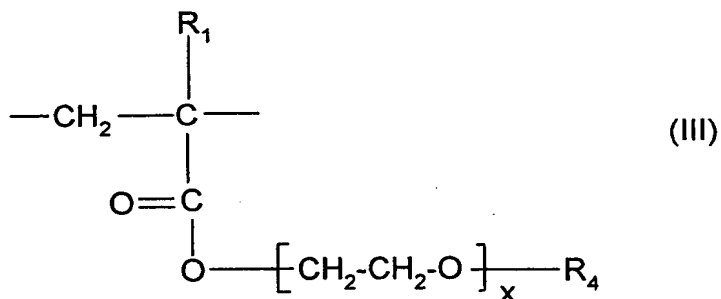
On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R₁ a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R₄ désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C₆-C₂₂ et plus préférentiellement en C₁₀-C₂₂.

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels $x = 25$, R_1 désigne méthyle et R_4 représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

Les polymères pour lesquels X^+ désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

Les polymères amphiphiles préférés conformes à l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le ABAH (2,2-azobis-[2-amidinopropane] hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H_2O_2 éventuellement en présence de réducteurs.

Ils sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent.

En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La distribution de la taille des particules du polymère peut être déterminée par exemple par diffraction laser ou analyse d'image.

Une distribution intéressante pour ce type de polymère et déterminée par analyse d'image est la suivante: 60,2% inférieur à 423 microns, 52,0% inférieur à 212 microns, 26,6% inférieur à 106 microns, 2,6% inférieur à 45 microns et 26,6% supérieur à 850 microns.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et,

-d'un alcool en C_{10} - C_{18} oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

5 -d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),

10 -d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),

15 -d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),

20 -d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₈-C₂₂ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.

25 La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formule (III) dans les polymères selon l'invention variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier entre 0,1 et 99,9% en moles.

30 De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 50,1 à 99,9%, plus particulièrement de 70 à 95% et encore plus particulièrement de 80 à 90%.

De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50%, plus particulièrement de 5 à 25% et encore plus particulièrement de 10 à 20%.

La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.

Selon l'invention, on préfère que les polymères aient des chaînes pendantes sensibles à la chaleur et dont la solution aqueuse présente une viscosité qui, au delà d'une certaine température seuil, augmente, ou demeure pratiquement constante quand la température augmente.

Plus particulièrement encore, on préfère les polymères dont la solution aqueuse présente une viscosité qui est faible en dessous d'une première température seuil et qui, au dessus de cette première température seuil croît vers un maximum quand la température augmente, et qui, au dessus d'une seconde température seuil décroît à nouveau quand la température augmente. Dans cet optique, on préfère que la viscosité des solutions de polymère en dessous de la première température seuil soit de 5 à 50%, en particulier de 10 à 30% de la viscosité maximum à la seconde température seuil.

Ces polymères, de préférence, conduisent dans l'eau à un phénomène de démixion par chauffage se traduisant par des courbes présentant, en fonction de la température et de la concentration, un minimum appelé LCST (Lower Critical Solution Temperature).

Les viscosités (mesurées à 25°C au viscosimètre Brookfield aiguille 7) des solutions aqueuses à 1% vont de préférence de 20 000 mPa.s à 100 000 mPa.s et plus particulièrement de 60 000 mPa.s à 70 000 mPa.s.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids.

Les polymères amphiphiles utilisés selon l'invention peuvent, par exemple, être préparés comme suit :

Préparation des esters (méth)acryliques éthoxylés

Ils peuvent être notamment obtenus par action de (méth)acrylate de glycidyle, ou d'acide (méth)acrylique, ou d'un (méth)acrylate d'alkyle, ou d'un halogénure de (méth)acryloyle sur un alcool gras éthoxylé. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs,

5 les préparations suivantes :

- a) à partir du méthacrylate de glycidyle et du GENAPOL T-250
- b) à partir de l'acide (méth)acrylique et du GENAPOL UD-070
- c) à partir du (méth)acrylate de méthyle et du GENAPOL LA-090
- d) à partir du chlorure de (méth)acryloyle et du GENAPOL UD-070.

10

a) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol T-250 et 75g de méthacrylate de glycidyle. On chauffe le mélange réactionnel à la température de 100°C pendant 2 heures, et on élimine l'excès de méthacrylate de glycidyle par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

15

b) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 100g d'acide (méth)acrylique et de l'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès d'acide et d'eau formée au cours de la réaction par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

20

c) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol LA-090, 100g de (méth)acrylate de méthyle et 20g de tétraisopropoxyde de titane. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et après séparation par distillation de l'alcool formé, on distille l'ester qui reste sous pression réduite.

25

Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

30

d) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 110g de chlorure de (méth)acryloyle et 50g de carbonate de sodium. On chauffe le mélange réactionnel au reflux

pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès de chlorure d'acide par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

5 Polymérisation selon la méthode de précipitation dans le tert-butanol

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un condensateur à reflux, d'une prise de gaz, d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 500ml de tert-butanol, et la quantité calculée d'AMPS. On neutralise le mélange en introduisant du NH₃, et on ajoute le monomère préparé ci-dessus au mélange réactionnel. On rend le mélange réactionnel inerte par passage d'azote ou d'argon et lorsque la température intérieure a atteint 60°C, on introduit l'initiateur (AIBN) pour amorcer la polymérisation.

Après quelques minutes, le polymère ainsi préparé précipite. On porte le mélange à reflux pendant 2 heures, et on sépare le polymère du solvant par filtration à la trompe, puis on le sèche sous pression réduite.

15

De la façon décrite ci-dessus, on a préparé les polymères suivants :

(à partir des réactants suivants en des quantités exprimées en grammes)

	Polymère P1	Polymère P2	Polymère P3	Polymère P4
Méthacrylate de Genapol T-250	10	20	30	97
AMPS neutralisé par NH ₃	90	80	90	3
Méthylène-bis-acrylamide (réticulant).. d'allyle.....		1,7	1,5	
TMPTA (réticulant).....	1,8			1,8
Azobisisobutyronitrile (initiateur).....			1	
Peroxyde dilauryle (initiateur).....	1	1		1
Tert-butanol.....	300	300	300	300

20

Les polymères P1 et P2 sont utilisés dans les exemples.

Les filtres UV organiques conformes à l'invention sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés

25

salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de benzimidazole ; les
5 imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE19726184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO93/04665 ; les dimères dérivés
10 d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649.

Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

15 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 »

20 par ISP,

- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- 25 - Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- 30 - TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

5 Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO
- 10 HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

15

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par
- 20 BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- 25 - Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5
- 30 - Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,

- Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- 5 - 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL
- 10 SO » par CHIMEX,
- -Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- Benzimidazilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO
- 20 HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA
- GEIGY,
- 25 - Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

- 30 - Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE ,
- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou

sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M »
par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés anthraniliques :

5 - Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO
HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

10

Dérivés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination
commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE

15

et leurs mélanges.

Les filtres UV organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les
composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
- 20 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
- 25 - Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- 30 - Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrizole Trisiloxane,

et leurs mélanges.

Les filtres UV organiques sont généralement présents dans les compositions selon
5 l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments
10 ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs
15 l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage
20 et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants
25 organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les agents photoprotecteurs,
30 les polymères autres que ceux de l'invention, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions autobronzantes sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

5

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex, le
10 palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

15

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

20

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose.

25

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou
substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

30

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de

poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

5 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

10 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

15 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

20 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de 25 permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

30 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant

notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation .

5

MA signifie matière active.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

10

EXEMPLES :

On réalise les compositions cosmétiques suivantes conforme à l'invention :

EXEMPLE 1 : **Shampooing**

15

- Lauryl éther sulfate de Sodium12 g MA
vendu sous le nom d'EMPICOL ESB3/FL
par la Société ALBRIGHT ET WILSON
- Benzophénone-10,5g
- 20 - Polymère P1 telle que défini dans la partie descriptive1 g MA
- Acide citrique 3 g
- Eau pH ajusté à 4,8 (NaOH) qsp 100 g

25 Ce shampooing se présente sous l'aspect d'un liquide translucide épaissi et donne d'excellentes performances en terme de protection solaire .

EXEMPLE 2 : **Gel de coiffage**

30

- Copolymère vinylpyrrolidone/diméthylamino
éthylméthacrylate vendu sous le nom
COPOLYMER 845 par la société ISP1 gMA
- Benzophénone-41 g MA
- 35 - Polymère P2 préparé
comme indiqué dans la partie descriptive.....0,5 g MA
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP) pH ajusté à 7,5 qs
- Ethanol absolu 8,7 g
- Parfum, conservateur, colorant qs
- 40 - Eau déminéralisée qsp 100 g

On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène. Il donne d'excellentes performances en terme de protection solaire .

REVENDEICATIONS

5 1. Composition cosmétique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable : (a) au moins un filtre UV organique et (b) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

10

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 50 atomes de carbone.

15

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

20

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

25

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse à 1% en poids desdits polymères présente à la température de 25°C une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield, aiguille 7, allant de 20 000 mPa.s à 100 000 mPa.s.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont préparés par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés ou non-réticulés.

15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés.

20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique.

25 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le taux de réticulation varie de préférence de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.

30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl(méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont choisis parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-mono(C₆-C₂₂)alkylamine ou une di-n-(C₆-C₂₂)alkylamine.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS contiennent en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse.

22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse est choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β, et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkylèneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique, ou les mélanges de ces composés.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

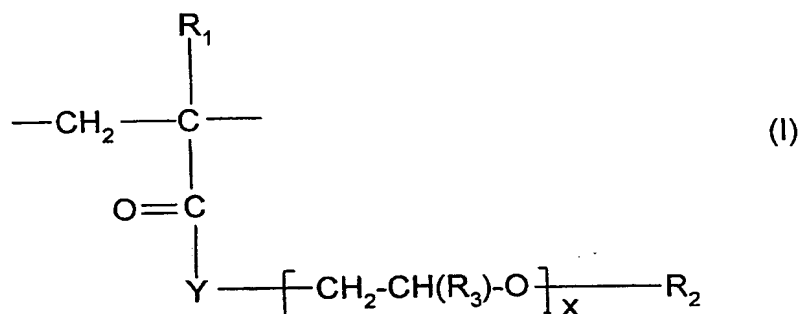
24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

5 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

10

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



15

dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus
20 préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

25

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe R_2 est choisi parmi les radicaux alkyles en C_6-C_{18} , linéaires, ramifiés ou cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en C_6-C_{18} ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$).

5 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins une chaîne polyoxyalkylénée.

10 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.

15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 100.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 50.

20 35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 7 à 25.

25 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(meth)acrylate, par rapport au polymère ;

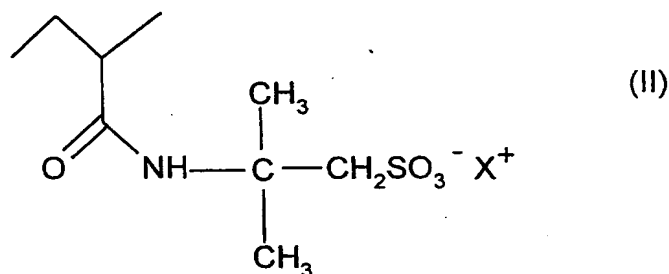
30 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆₋₁₈)alkylacrylamide, par rapport au polymère.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle.

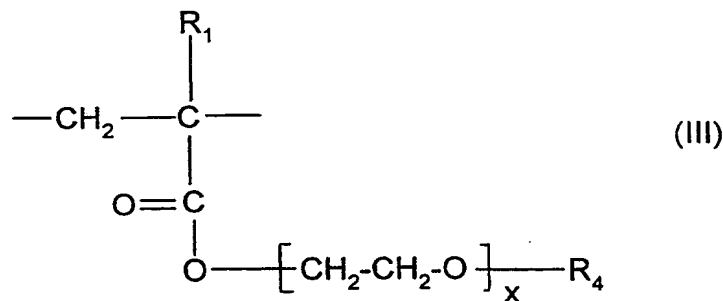
5 - les copolymères réticulés ou non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

38. Composition selon les revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-
10 acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



dans laquelle X^+ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



15 dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ et plus préférentiellement en $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$.

20 39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que $x = 25$, R_1 est méthyle et R_4 est n-dodécyle.

40. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 50,1 à 99,9%.

5 41. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 50%.

10 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de
20 benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène.

25 44. Composition selon la revendications 43, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA
- Ethylhexyl Diméthyl PABA
- 30 - Glycéryl PABA,
- PEG-25 PABA,
- Homosalate,
- Ethylhexyl Salicylate
- Dipropyleneglycol Salicylate,

- TEA Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylméthane,
- Isopropyl Dibenzoylméthane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- 5 - Isopropyl Méthoxy cinnamate,
- Isoamyl Méthoxy cinnamate
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyle Methylcinnamate,
- 10 - Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate
- Octocrylene,
- Etocrylene,
- Benzophenone-1,
- Benzophenone-2
- 15 - Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6,
- Benzophenone-8,
- 20 - Benzophenone-9,
- Benzophenone-12
- 3-Benzilidene camphor,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid,
- 25 - Camphor Benzalkonium,
- Terephthalidene Dicamphor Sulfonic,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid ,
- Benzimidazilate ,
- 30 - Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Drometrizole Trisiloxane,
- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,

- Menthyl anthranilate,
 - Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,
 - Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate
- et leurs mélanges.

5

45. Composition selon la revendications 44, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

10

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,,
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrizole Trisiloxane,

15

20

et leurs mélanges.

25

46. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 45 où les filtres UV organiques sont présents dans les compositions dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

30

47. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

48. Composition selon la revendication 47, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

5 49. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 48, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

10 50. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 49, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les
15 antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères autres que ceux définis dans les revendications précédentes, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

20 51. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 49, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

25 52. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 49, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

30 53. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 51, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

54. Utilisation de la composition définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 53 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

5

55. Utilisation d'au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe tel que défini dans les revendications précédentes dans d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins un filtre UV organique, dans le but d'augmenter son facteur de protection solaire (FPS) et /ou la résistance à l'eau .

10